

**PHOTOCATALYTIC HYDROPHILIC MEMBER, ITS PRODUCTION AND  
PHOTOCATALYTIC HYDROPHILIC COATING COMPOSITION**

Patent Number: JP10225639  
Publication date: 1998-08-25  
Inventor(s): KITAMURA ATSUSHI; HAYAKAWA MAKOTO  
Applicant(s): TOTO LTD  
Requested Patent: ☐ JP10225639  
Application Number: JP19970047243 19970213  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B01J35/02; B01J21/06; B01J23/30; B01J33/00  
EC Classification:  
Equivalents: JP3266535B2

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To keep the surface highly hydrophilic over a long period by forming the surface layer consisting of photocatalytic titanium oxide, silica and tungsten oxide or forming the surface layer consisting of silica and tungsten oxide on a photocatalytic titanium oxide-contg. layer.  
**SOLUTION:** For example, a sol of suspended photocatalytic titanium oxide grains is applied on the surface of a substrate by spray coating, etc., and dried, then tungstosilicic acid is applied, and the surface layer is fixed to the substrate by calcination, etc. Otherwise, the precursor for a crystalline titanium oxide such as a soluble inorg. titanium compd., e.g. the monomer of such a tetraalkoxytitanium as tetraethoxytitanium, is applied on the substrate surface by electron-beam vapor deposition, etc., and dried, and tungstic acid is further applied and calcined above the temp. (crystallization temp. of anatase-structure titanium oxide) at which the photocatalytic titanium oxide precursor is converted to the photocatalytic oxide to make the substrate surface highly hydrophilic permanently.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-225639

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月25日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 35/02

B 0 1 J 35/02

J

21/06

21/06

M

23/30

23/30

M

33/00

33/00

F

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-47243

(71) 出願人 000010087

東陶機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(22) 出願日

平成9年(1997) 2月13日

(72) 発明者 北村 厚

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(72) 発明者 早川 信

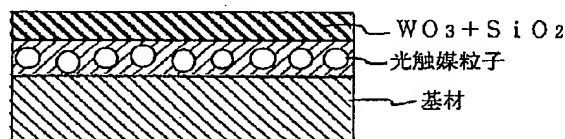
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(54) 【発明の名称】 光触媒性親水性部材及びその製造方法、並びに光触媒性親水性コーティング組成物

(57) 【要約】

【課題】 表面を恒久的に高度の親水性に維持できるようになると共に、遮光時の親水性もある程度長期にわたり維持される部材の提供。

【解決手段】 基材表面に、光触媒性酸化チタンと、シリカ及び酸化タングステンからなる層が形成されている、或いは光触媒性酸化チタン含有層が形成され、さらにその上にシリカ及び酸化タングステンからなる層が形成されているようにする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面に、光触媒性酸化チタンと、シリカと、タングステン酸化物とを含有する表面層が形成されており、前記光触媒性酸化チタンの光励起に応じて前記表面層が親水性を呈することを特徴とする光触媒性親水性部材。

【請求項2】 基材表面に、光触媒性酸化物含有層が形成され、さらにその上にシリカと、タングステン酸化物とを含有する表面層が形成されており、前記光触媒性酸化チタンの光励起に応じて前記表面層が親水性を呈することを特徴とする光触媒性親水性部材。

【請求項3】 前記光触媒性酸化チタンの光励起に応じた前記表面層の呈する親水性は水との接触角に換算して10°以下であることを特徴とする請求項1、2に記載の光触媒性親水性部材。

【請求項4】 基材表面を、結晶性酸化チタン粒子とけいタングステン酸を含有する溶液で被覆する工程と、前記被覆物を固化する工程を含む光触媒性親水性部材の製造方法。

【請求項5】 基材表面に、結晶性酸化チタン粒子を含有する被覆物を形成する工程と、その上にけいタングステン酸含有溶液を塗布し、固化する工程を含む光触媒性親水性部材の製造方法。

【請求項6】 前記結晶性酸化チタン粒子を含有する被覆物を形成する工程は、基材表面を無定型酸化チタンで被覆し、次いで前記無定型酸化チタンを結晶化させる工程である請求項5に記載の光触媒性親水性部材の製造方法。

【請求項7】 結晶性酸化チタン粒子とけいタングステン酸を含む溶液からなり、基材に塗布し、固化させることによって、基材表面を前記結晶性酸化チタンの光励起に応じて親水化し、且つ遮光時の親水性喪失が抑制されるようになる光触媒性親水性コーティング組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、部材表面を高度の親水性に化し、かつ維持する技術に関する。より詳しくは、本発明は、鏡、レンズ、ガラス、プリズムその他の透明部材の表面を高度に親水化することにより、部材の曇りや水滴形成を防止する防曇技術に関する。本発明は、また、建物や窓ガラスや機械装置や物品の表面を高度に親水化することにより、表面が汚れるのを防止し、又は表面を自己浄化（セルフクリーニング）し若しくは容易に清掃する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】寒冷時に自動車その他の乗物の風防ガラスや窓ガラス、建物の窓ガラス、眼鏡のレンズ、および各種計器盤のカバーガラスが凝縮湿分で曇るのはしばしば経験されることである。また、浴室や洗面所の鏡や眼鏡のレンズが湯気で曇ることも良く遭遇される。更に、

車両の風防ガラスや窓ガラス、建物の窓ガラス、車両のバックミラー、眼鏡のレンズ、マスクやヘルメットのシールドが降雨や水しぶきを受け、離散した多数の水滴が表面に付着すると、それらの表面は曇り、ぼやけ、斑模様になり、或いは曇り、やはり可視性が失われる。言うまでもなく、上記“曇り”は安全性や種々の作業の能率に深い影響を与える。例えば、車両の風防ガラスや窓ガラス、車両のバックミラーが、寒冷時や雨天に曇り或いは曇ると、視界の確保が困難となり、交通の安全性が損なわれる。内視鏡レンズや歯科用歯鏡が曇ると、的確な診断、手術、処置の障害となる。計器盤のカバーガラスが曇るとデータの読みが困難となる。

【0003】上記“曇り”の解消のために、表面を親水性にすることが提案されている。例えば、実開平3-129357号には、基材の表面にポリマー層を設け、この層に紫外線を照射した後アルカリ水溶液により処理することにより高密度の酸性基を生成し、これによりポリマー層の表面を親水性にすることからなる鏡の防曇方法が開示されている。しかし、この方法で得られる程度の酸性基では、表面極性が充分でなく、表面に付着する汚染物質により時間が経つにつれて表面は親水性を失い、防曇性能が次第に失われるものと考えられる。

【0004】他方、建築及び塗料の分野においては、環境汚染に伴い、建築外装材料や屋外建造物やその塗膜の汚れが問題となっている。大気中に浮遊する煤塵や粒子は晴天には建物の屋根や外壁に堆積する。堆積物は降雨に伴い雨水により流され、建物の外壁を流下する。更に、雨天には浮遊煤塵は雨によって持ち運ばれ、建物の外壁や屋外建造物の表面を流下する。その結果、表面には、雨水の道筋に沿って汚染物質が付着する。表面が乾燥すると、表面には縞状の汚れが現れる。建築外装材料や塗膜の汚れは、カーボンブラックのような燃焼生成物や、都市煤塵や、粘土粒子のような無機物質の汚染物質からなる。このような汚染物質の多様性が防汚対策を複雑にしているものと考えられている（橋高義典著“外壁仕上材料の汚染の促進試験方法”、日本建築学会構造系論文報告集、第404号、1989年10月、p. 15-24）。

【0005】従来の通念では、上記建築外装などの汚れを防止するためにはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のような撥水性の塗料が好ましいと考えられていたが、最近では、疎水性成分を多く含む都市煤塵に対しては、塗膜の表面を出来るだけ親水性にするのが望ましいと考えられている（高分子、44巻、1995年5月号、p. 307）。そこで、親水性のグラフトポリマーで建物を塗装することが提案されている（新聞“化学工業日報”、1995年1月30日）。報告によれば、この塗膜は水との接触角に換算して30~40°の親水性を呈する。しかしながら、粘土鉱物で代表される無機質塵埃の水との接触角は20°から50°であり、水との

接触角が $30\sim 40^\circ$ のグラフトポリマーに対して親和性を有しその表面に付着しやすいので、このグラフトポリマーの塗膜は無機質塵埃による汚れを防止することができないと考えられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記の如く、部材表面を親水性にすることにより、部材の曇りや水滴形成を防止したり、また、建物や窓ガラスや機械装置や物品の表面が汚れるのを防止し、又は表面を自己浄化（セルフクリーニング）し若しくは容易に清掃することができる提案は存在するものの、表面を高度の親水性に長期にわたり維持できないため、その効果は充分でなかった。そこで、本発明では、上記事情に鑑み、表面を長期にわたり高度の親水性に維持できる部材を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段、及び作用】本発明は、光触媒を含有する表面層を形成した部材において、光触媒を光励起すると、部材の表面が高度に親水化されるという発見に基づく。この現象は以下に示す機構により進行すると考えられる。すなわち、光触媒の価電子帯上端と伝導電子帯下端とのエネルギーギャップ以上のエネルギーを有する光が光触媒性酸化物に照射されると、光触媒の価電子帯中の電子が励起されて伝導電子と正孔が生成し、そのいずれかまたは双方の作用により、おそらく表面に極性が付与され、水や酸基等の極性成分が集められる。そして伝導電子と正孔のいずれかまたは双方と、上記極性成分の協調的な作用により、吸着表面と表面に化学的に吸着した汚染物質との化学結合を切断すると共に、表面に化学吸着水が吸着し、さらに物理吸着水層がその上に形成されるのである。

【0008】本発明では、光触媒性酸化チタンと、シリカと、酸化タングステンからなる表面層が形成されている、或いは光触媒性酸化チタン含有層が形成され、さらにその上にシリカと、酸化タングステンからなる表面層が形成されていることを特徴とする光触媒性親水性部材を提供する。表面層に光触媒性酸化チタン以外にシリカと、酸化タングステンが含有されていると、一旦親水化された表面の遮光時の親水維持性が向上する。これは、シリカと、酸化タングステンが含有されていると、表面の極性が、光の有無にかかわらず大きな状態になるために、疎水性分子よりも極性分子である水分子を選択的に吸着させやすく、そのために安定な物理吸着水層が形成されやすいためと考えられる。従って、表面層に、シリカ及び酸化タングステンと、光触媒性酸化物の双方が含有されるようにすることにより、暗所において長期にわたり高度の親水性を維持できるようになるとともに、親水性が失われてきても光触媒性酸化物の光励起により高度な親水状態を回復できる。

【0009】本発明では、結晶性酸化チタン粒子とけい

タングステン酸を含む溶液からなり；基材に塗布し、固化させることによって、基材表面を前記結晶性酸化チタンの光励起に応じて親水化し、且つ遮光時の親水性喪失が抑制されるようになる光触媒性親水性コーティング組成物を提供する。シリカ及び酸化タングステンを形成するための前駆体として、けいタングステン酸を用いることにより、タングステン化合物難溶性物質の多いが、けいタングステン酸はエタノール等のアルコールに溶解するので、塗液の安定性及び基材への塗膜性が良好になる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の第一実施態様においては、図1に示すように、基材表面に、光触媒性酸化チタンと、酸化タングステン及びシリカからなる表面層が形成されているようにする。本発明の第二実施態様においては、図2に示すように、基材表面に、光触媒性酸化チタン含有層が形成され、さらにその上に酸化タングステン及びシリカからなる表面層が形成されているようにする。

【0011】本発明における高度の親水性とは、水との接触角に換算して $10^\circ$ 以下、好ましくは $5^\circ$ 以下の水濡れ性を呈する状態をいう。PCT/J P 96/00733号に示したように、部材表面が水との接触角に換算して $10^\circ$ 以下の状態であれば、空気中の湿分や湯気が結露しても、凝縮水が個々の水滴を形成せずに一様な水膜になる傾向が顕著になる。従って、表面に光散乱性の曇りを生じない傾向が顕著になる。同様に、窓ガラスや車両用バックミラーや車両用風防ガラスや眼鏡レンズやヘルメットのシールドが降雨や水しぶきを浴びた場合に、離散した目障りな水滴が形成されずに、高度の視界と可視性を確保し、車両や交通の安全性を保証し、種々の作業や活動の能率を向上させる効果が飛躍的に向上する。また同様にPCT/J P 96/00733号に示したように、部材表面が水との接触角に換算して $10^\circ$ 以下、好ましくは $5^\circ$ 以下の状態であれば、都市煤塵、自動車等の排気ガスに含有されるカーボンブラック等の燃焼生成物、油脂、シーラント溶出成分等の疎水性汚染物質、及び無機粘土質汚染物質双方が付着しにくく、付着しても降雨や水洗により簡単に落せる状態になる。

【0012】部材表面が上記高度の親水性を維持できれば、上記防曇効果、表面清浄化効果の他、帯電防止効果（ほこり付着防止効果）、断熱効果、水中での気泡付着防止効果、熱交換器における効率向上効果、生体親和性効果等が発揮されるようになる。

【0013】本発明が適用可能な基材としては、上記防曇効果を期待する場合には透明な部材であり、その材質はガラス、プラスチック等が好適に利用できる。適用可能な基材を用途でいえば、車両用バックミラー、浴室用鏡、洗面所用鏡、歯科用鏡、道路鏡のような鏡；眼鏡レンズ、光学レンズ、写真機レンズ、内視鏡レンズ、照明

用レンズ、半導体用レンズ、複写機用レンズのようなレンズ；プリズム；建物や監視塔の窓ガラス；自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船のような乗物の窓ガラス；自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、スノーモービル、オートバイ、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船のような乗物の風防ガラス；防護用ゴーグル、スポーツ用ゴーグル、防護用マスクのシールド、スポーツ用マスクのシールド、ヘルメットのシールド、冷凍食品陳列ケースのガラス；計測機器のカバーガラス、及び上記物品表面に貼付させるためのフィルムを含む。

【0014】本発明が適用可能な基材としては、上記表面清浄化効果を期待する場合にはその材質は、例えば、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、それらの組合せ、それらの積層体が好適に利用できる。適用可能な基材を用途でいえば、建材、建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバー及び塗装、交通標識、各種表示装置、広告塔、道路用防音壁、鉄道用防音壁、橋梁、ガードレールの外装及び塗装、トンネル内装及び塗装、磚子、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー、ビニールハウス、車両用照明灯のカバー、住宅設備、便器、浴槽、洗面台、照明器具、照明カバー、台所用品、食器、食器洗浄器、食器乾燥器、流し、調理レンジ、キッチンフード、換気扇、及び上記物品表面に貼付させるためのフィルムを含む。

【0015】本発明が適用可能な基材としては、上記帯電防止効果を期待する場合にはその材質は、例えば、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、それらの組合せ、それらの積層体が好適に利用できる。適用可能な基材を用途でいえば、ブラウン管、磁気記録メディア、光記録メディア、光磁気記録メディア、オーディオテープ、ビデオテープ、アナログレコード、家庭用電気製品のハウジングや部品や外装及び塗装、OA機器製品のハウジングや部品や外装及び塗装、建材、建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバー及び塗装、及び上記物品表面に貼付させるためのフィルムを含む。

【0016】光触媒性酸化物とは、酸化物結晶の伝導電子帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー（すなわち短い波長）の光（励起光）を照射したときに、価電子帯中の電子の励起（光励起）によって、伝導電子と正孔を生成しうる酸化物をいい、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、三酸化二ビスマス、三酸化タングステン、酸化第二鉄、チタン酸ストロンチウム等が好適に利用できる。ここで光触媒性酸化物の光励起に用いる光源として

は、蛍光灯、白熱電灯、メタルハライドランプ、水銀ランプのような室内照明、太陽、それらの光源からの光を低損失のファイバーで誘導した光源等が好適に利用できる。光触媒性酸化物の光励起により、基材表面が高度に親水化されるためには、励起光の照度は、 $0.001\text{ mW/cm}^2$ 以上あればよいが、 $0.01\text{ mW/cm}^2$ 以上だと好ましく、 $0.1\text{ mW/cm}^2$ 以上だとより好ましい。

【0017】上記表面層の膜厚は $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下にするのが好ましい。そうすれば、光の干渉による表面層の発色を防止することができる。また表面層が薄ければ薄いほど部材の透明度を確保することができる。更に、膜厚を薄くすれば表面層の耐摩耗性が向上する。上記表面層の表面に、更に、親水化可能な耐摩耗性又は耐食性の保護層や他の機能膜を設けてもよい。上記表面層は、基材と比較して屈折率があまり高くないのが好ましい。好ましくは表面層の屈折率は2以下であるのがよい。そうすれば、基材と表面層との界面における光の反射を抑制できる。基材がナトリウムのようなアルカリ網目修飾イオンを含むガラスや施釉タイルの場合には、基材と上記表面層との間にシリカ等の中間層を形成してもよい。そうすれば、焼成中にアルカリ網目修飾イオンが基材から表面層へ拡散するのが防止され、光触媒機能がよりよく発揮される。上記表面層にはAg、Cu、Znのような金属を添加することができる。前記金属を添加した表面層は、表面に付着した細菌を死滅させることができる。更に、この表面層は、黴、藻、苔のような微生物の成長を抑制する。従って、微生物起因の部材表面の汚れ付着がより有効に抑制されるようになる。上記表面層にはPt、Pd、Rh、Ru、Os、Irのような白金族金属を添加することができる。前記金属を添加した表面層は、光触媒による酸化活性を増強させることができ、部材表面に付着した汚染物質の分解を促進する。

【0018】図1の親水性部材の形成方法は、例えば光触媒性酸化チタン粒子と、けいタングステン酸を混合して塗布液を調製し、前記塗布液を基材表面上に、スプレーコーティング、フローコーティング、スピンコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング等の方法で塗布後、焼成等の方法で表面層を基材に固定する。

【0019】図2の親水性部材の形成方法は、例えば光触媒性酸化チタン粒子を懸濁したゾルを基材表面上に、スプレーコーティング、フローコーティング、スピンコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング等の方法で塗布、乾燥後、けいタングステン酸を塗布し、焼成等の方法で表面層を基材に固定する。図2の親水性部材を形成する他の方法においては、例えばテトラエトキシチタン、テトラメトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のテトラアルコキシチタンのモノマー、オリゴマー又はポリマー；チタン

キレート、アセテートチタン；硫酸チタン、四塩化チタン等の溶解性無機チタン化合物；水酸化チタン；無定型酸化チタンなどの結晶性酸化チタンの前駆体を基材表面上に、スプレーコーティング、フローコーティング、スピンコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング、電子ビーム蒸着等の方法で塗布、乾燥後、タングステン酸をさらにその上に上記いずれかの方法で塗布し、さらに光触媒性酸化チタンの上記前駆体が、光触媒性酸化物に変化する温度（アナターゼ型酸化チタンの結晶化温度）以上の温度で焼成し、表面層を基材に固定する。図2の親水性部材においては、光触媒性酸化チタン層の膜厚が10nm以上だと特に光触媒の光励起による親水化性能に優れ、好ましい。

#### 【0020】

【実施例】10cm角のソーダ石灰ガラス板を濃度3.5重量%のテトラエトキシシラン溶液（希釈剤：エタノール、加水分解促進剤：塩酸）に浸漬後、毎分24cmの速度で引き上げて、溶液をディップコーティング法により、ガラス板の表面に塗布し、乾燥させた。ここまでの工程により、テトラエトキシシランは加水分解を受けてまずシランノールになり、続いてシランノールの脱水縮重合により無定型シリカの薄膜がガラス板の表面に形成された。次に、3.5重量%のテトラ-n-ブトキシチタンテトラマー溶液（希釈剤：エタノール、加水分解抑制剤：塩酸）に浸漬後、毎分24cmの速度で引き上げて、溶液をディップコーティング法により、表面に塗布し、乾燥させて、#1試料を得た。ここまでの工程により、テトラ-n-ブトキシチタンテトラマーは加水分解を受けてまず水酸化チタンになり、続いて水酸化チタンの脱水縮重合により無定型酸化チタンの薄膜（膜厚50nm程度）が表面に形成された。次に、0.276重量%けいタングステン酸26水和物を含有するエタノール溶液に浸漬後、毎分24cmの速度で引き上げて、溶\*

\*液をディップコーティング法により、表面に塗布し、500℃で焼成して、#2試料を得た。焼成により無定型酸化チタンが結晶化してアナターゼ型酸化チタンが生成した。また焼成によりけいタングステン酸26水和物は分解されてシリカと酸化タングステンが生成していると考えられる。焼成直後の#2試料表面にオレイン酸を塗布し、中性洗剤でこすり、水道水及び蒸留水で濯いだ後、乾燥器により50℃で30分乾燥させることにより、表面を故意に汚染させた。その結果、水との接触角は40°まで上昇した。ここで水との接触角は、接触角測定器（協和界面科学、CA-X150）により、水滴をマイクロシリンジにより滴下した後、30秒後の値を測定した。次に、光源にBLBランプ（三共電気、ブラックライトブルーランプ）を用い、1日照度0.3mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した。その結果、試料表面の水との接触角は0°まで低下した。次に、暗所に48時間放置し、試料表面の水との接触角の変化を測定した。その結果、4°と低い値に維持された。

#### 【0021】

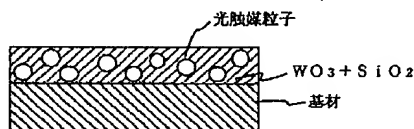
【発明の効果】基材表面に、光触媒性酸化チタンと、シリカと酸化タングステンからなる層が形成されている、或いは光触媒性酸化チタン含有層が形成され、さらにその上にシリカと酸化タングステンからなる層が形成されているようにすることにより、光触媒性酸化チタンの光励起に応じて表面が高度に親水化されるようになるので、表面を恒久的に高度の親水性に維持できるようになると共に、シリカと酸化タングステンの作用により、おそらく表面の極性が増加して、一旦高度の親水性を呈するようになった表面の遮光時の親水性が長期にわたり維持されるようになる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における第一実施態様を示す図。

【図2】本発明における第二実施態様を示す図。

【図1】



【図2】

